

⑫ 公開特許公報 (A)

昭57—119911

⑪ Int. Cl.³
C 08 F 283/04
2/54
C 08 J 7/18

識別記号

庁内整理番号
7167—4 J
7102—4 J
7415—4 F

⑬ 公開 昭和57年(1982) 7月26日

発明の数 2
審査請求 未請求

(全 6 頁)

⑭ 架橋ポリマー組成物製物品およびその製法

⑮ 特 願 昭56—195491

⑯ 出 願 昭56(1981)12月 3 日

優先権主張 ⑰ 1980年12月 3 日 ⑱ 米国(US)
⑲ 212483

⑳ 発 明 者 ジェームス・アーロン・リチャーズ
アメリカ合衆国95014カリフォルニア・キューパーチノ・コック
トンウッドドライブ833番

㉑ 発 明 者 ロナルド・リー・ディーク
アメリカ合衆国94087カリフォルニア・サニーバイル・ルービ
スドライブ881番

㉒ 出 願 人 レイクム・コーポレーション
アメリカ合衆国94025カリフォルニア・メンロパーク・コンス
チテューション・ドライブ300
番

㉓ 代 理 人 弁理士 青山葆 外 3 名

明 細 書

1. 発明の名称

架橋ポリマー組成物製物品およびその製法

2. 特許請求の範囲

1. 不飽和放射線架橋剤の存在下に放射線により架橋された架橋ポリマー組成物から成る物品であつて、該物品は、その融点以上で少なくとも2.1 kg/cm²のM100値を有し、アミド結合により相互に結合したモノマー単位から本質的に成り、モノマー単位の少なくとも25重量%が



〔式中、Pは11または12を表わす。〕

で示されるモノマー単位である少なくとも一種のポリアミドを少なくとも80重量%の割合で含んでなる架橋有機ポリマー成分を含んで成ることを特徴とする物品。

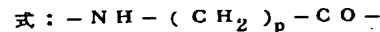
2. 熱回復性であり、2.1~10.5 kg/cm²のM100値を有する特許請求の範囲第1項記載の物品。

3. ポリマー成分が本質的に75~100重量

%のナイロン-11もしくはナイロン-12またはこれらの混合物および0~25重量%のナイロン-6、ナイロン-6, 6、ナイロン-6, 9、ナイロン-6, 10もしくはナイロン-6, 12またはこれら1種もしくは2種以上の混合物から成る特許請求の範囲第1項または第2項記載の物品。

4. ポリマー組成物を溶融成形し、成形物品を放射線照射して架橋させることを含んで成る架橋物品の製法において、

(1)(a)アミド結合により相互に結合したモノマー単位から本質的に成り、モノマー単位の少なくとも25重量%が



〔式中、Pは11または12を表わす。〕

で示されるモノマー単位である少なくとも1種のポリアミドを少なくとも80重量%の割合で含んで成る有機ポリマー成分；および

(b)該ポリマー成分の不飽和放射線架橋剤を含んで成る組成物を溶融成形し、

(2)工程(1)で得た成形物品を、架橋物品がその融点以上において少なくとも 2.1 Kg/cm^2 の M_{100} 値を有する様な照射線量で放射線照射することを特徴とする製法。

5. 照射が空気中で行なわれる特許請求の範囲第4項記載の製法。

6. 架橋剤がトリファリルイソシアヌレートもしくはトリファリルシアヌレートまたはこれらの混合物である特許請求の範囲第4項または第5項記載の製法。

7. 架橋剤の割合が有機ポリマー成分の重量に対して4重量%より少ない特許請求の範囲第4～6項のいずれかに記載の製法。

8. 成形物品が 8 Mrad を越えない照射線量で照射される特許請求の範囲第4～7項のいずれかに記載の製法。

9. さらに、

(3)架橋物品をその融点以上に加熱する工程、

(4)物品を融点以上の温度にある間に変形する工程、および

(3)

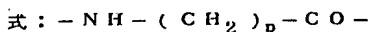
およびナイロン-12という。)、ならびにナイロン-11およびナイロン-12を本質的な割合で含むコポリマーおよびポリマーブレンドは、不飽和放射線架橋剤の存在下に電離線照射することにより容易に架橋することができ、この架橋物から非常に有用な熱収縮性物品を製造することができることを見出した。架橋は空気中で行なうことができ、少量の架橋剤および低照射線量の採用で優れた結果を得ることができる。

一要旨によれば、本発明は

(a)不飽和放射線架橋剤の存在下に放射線により架橋され、

(b)その融点以上で少なくとも 2.1 Kg/cm^2 、好ましくは $2.1 \sim 10.5 \text{ Kg/cm}^2$ 、特に $2.6 \sim 4.2 \text{ Kg/cm}^2$ の M_{100} 値を有し、

(c)アミド結合により相互に結合したモノマー単位から本質的に成り、モノマー単位の少なくとも25重量%、好ましくは少なくとも75重量%が



(式中、pは11または12を表わす。)

(5)

(5)変形状態にある間に冷却する工程を含み、

これにより熱回復性物品を製造する特許請求の範囲第4～8項のいずれかに記載の製法。

8. 発明の詳細な説明

本発明は、架橋ポリマー組成物物品およびその製法に関し、更に詳しくは放射線架橋ポリアミドから成る熱回復性物品およびその製法に関する。

ポリアミドを架橋する為、あるいはポリアミドにモノマーをグラフト重合させる為に放射線を用いようとする試みが数多くなされている。たとえば、米国特許第2,858,259号、同第2,965,558号ならびに同3,681,216号および英国特許第1,184,599号が参照される。しかし、既知の方法は重大な欠点、たとえば適当な架橋が行えない、ポリアミドの過度の分解が起こる、あるいは実用的な加工技術ではないなどの欠点を有している。その結果、これまで架橋ポリアミドから作られた熱回復性物品は提供されていない。

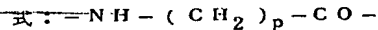
本発明者らは、ポリウンデカノアミドおよびリドデカノアミド(以下、それぞれナイロン-11

(4)

で示されるモノマー単位である少なくとも一種のポリアミドを少なくとも80重量%、好ましくはほぼ100重量%の割合で含んでなる架橋有機ポリマー成分を含んで成る放射線架橋ポリマー組成物から成る物品、特に熱回復性物品を提供する。

他の要旨によれば、本発明は

(1)(a)アミド結合により相互に結合したモノマー単位から本質的に成り、モノマー単位の少なくとも25重量%、好ましくは75重量%が



(式中、pは11または12を表わす。)

で示されるモノマー単位である少なくとも一種のポリアミドを少なくとも80重量%の割合で含んで成る有機ポリマー成分；および

(b)該ポリマー成分の不飽和放射線架橋剤を含んで成る組成物を熔融成形し、

(2)工程(1)で得た成形物品を放射線照射して架橋させる工程を含んで成る、上述の架橋ポリアミド物品の製法を提供する。

本発明製法の好ましい態様は、さらに(3)架橋物

(6)

品をその融点以上に加熱する工程、(4)物品を融点以上の温度にある間に変形する工程、および(5)変形状態にある間に冷却する工程を含み、これにより熱回復性物品を製造する。

本発明で用いる有機ポリマー成分は、実質的に全モノマー単位がアミド結合で相互に結合している1種またはそれ以上のポリアミドを少なくとも80%（重量%。以下、明細書を通じ同様。）通常少なくとも90%、好ましくは95%、特に実質的に100%含んで成る。従つて、該成分は少量の1種またはそれ以上の他の混和しうるポリマー、たとえばポリエチレンを含んでいてもよいが、好ましくは含まない。ポリアミドは、該成分に対して少なくとも25%、好ましくは少なくとも75%のナイロン-11および/またはナイロン-12単位、すなわち式： $-NH-(CH_2)_p-CO-$ （式中、pは11または12を表わす。）で示される単位を含む。これら単位は、ホモポリマーまたはコポリマーの一部として、あるいは両者として存在してよい。従つて、ポリマー成分は25～

(7)

ポリマー組成物は、ポリマー成分および架橋剤（または放射線照射架橋後のその残物）に加えて他の成分を含んでいてよい。たとえば、該組成物は有機および/または無機難燃剤、充填材、加工助剤および酸化防止剤を含んでいてよい。これら添加剤の使用量は、たとえば組成物の60%に達してもよく、通常1.0～4.0%である。架橋を禁止し、過剰の架橋剤および/または高照射線量を用いることを必要とする過剰の酸化防止剤および他の添加剤の使用は避ける様に注意しなければならない。本発明の他の驚くべき特徴は、酸化防止剤が比較的少量、たとえば組成物の1～3%含まれていても組成物を有効に架橋できることである。

本発明において難燃剤として有用な化合物にはハロゲン含有系およびハロゲン無含有系の両方が包含される。一般様では、組成物は15～35%たとえば約25%のハロゲン化、好ましくは臭素化有機難燃剤および5～15%、たとえば約10%のこれの無機相乗剤、好ましくは三酸化アンチモン、さらに要すれば他の難燃剤を含有する。他

(9)

100%、好ましくは75～100%のナイロン-11またはナイロン-12もしくは両方および0～75%、好ましくは0～25%の他のポリアミド、好ましくはナイロン-6、^{ナイロン-6, 6,}ナイロン-6, 9、ナイロン-6, 10またはナイロン-6, 12もしくはこれらの2種またはそれ以上を含むことができる。

本発明で用いる架橋剤は、通常炭素、水素、酸素および窒素から選ばれた元素から成る。好ましい架橋剤はトリアリルイソシアヌレートであり、該化合物は少量で用いられ、かつ低照射線量であっても非常に良好な結果を与えることが見出された。トリアリルイソシアヌレートも非常に有用であつて、特にイソシアヌレートの異性化が生じる様な条件で用いられる場合有用である。架橋剤は混合物として用いることもできる。架橋剤の使用量は、ポリマー成分に対して、好ましくは4%以下、たとえば0.1～4%、特に2%以下、たとえば0.1～2%、就中約1%、たとえば0.3～1.25%である。

(8)

の様様では、組成物は実質的にハロゲンを含まず、非ハロゲン化難燃剤、たとえば下記の中の1種またはそれ以上を含有する：

(a)陰イオンが酸素を含み、陽イオンが周期表第II a族の金属である粒状塩、たとえば塩基性炭酸マグネシウム、タルクまたはクレー；

(b)陰イオンがホウ素および酸素を含み、陽イオンが周期表第II b族の金属である粒状塩、たとえばホウ酸亜鉛、

(c)周期表第IV族または第V族の元素の粒状化合物、たとえば三酸化アンチモン；および

(d)遷移金属の粒状硫化物、たとえば硫化亜鉛。

最大8 Mrad、通常これ以下、たとえば最大8 Mradまたは最大6 Mradの照射線量を用いて優れた結果が得られることが見出された。特定の架橋度を達成する為に、必要な照射線量は存在する架橋剤の種類および量に従つて変える。架橋剤および照射線量は、架橋物品が、その融点以上で少なくとも2.1 Kp/cd、一般に2.1～10.5 Kp/cd、好ましくは2.6～4.2 Kp/cdのM₁₀₀値、

および/またはその融点以上で少なくとも5.6 Kg/cm²、好ましくは5.6~17.5 Kg/cm²のE₃₀値を有する様を選択する。ここで用いるM₁₀₀値およびE₃₀値は、物品の融点以上の高温、すなわち熔融が完了した後、かつ、もし物品が熱回復性であるならば拘束なしに熱回復された後に行なわれる延伸試験により測定される。この試験において、クロスヘッド速度5.1 cm (2インチ)/分、ジョー間隔4.8 cm (1.9インチ)およびチャート速度12.7 cm (5インチ)/分において、インストロン (Instron) 試験機により、架橋物品試料を30%および100%延伸するのに要する応力を測定する。試料は、通常、架橋物品から切り出された幅0.6または1.27 cm (0.25または0.5インチ)のストリップであり、まず上端が締めつけられ、高温で平衡にされ、次いで下端が締めつけられる。試料を30%および100%延伸するのに要する力が記録される。E₃₀およびM₁₀₀値は次式で算出する:

$$E_{30} = \frac{30\% \text{ 延伸時の力}}{\text{試料の初期断面積}} \times \frac{1.30}{0.30}$$

$$M_{100} = \frac{100\% \text{ 延伸時の力}}{\text{試料の初期断面積}}$$

本発明の架橋により製造された物品は、当該技術分野で周知の方法により熱回復性物品に容易に変換することができる。本発明の好ましい回復性物品は、中空の熱収縮性物品、たとえばチューブである。この様な物品は、その内表面の少なくとも一部に、物品の回復温度で流動する被覆、たとえば、架橋されていないまたは回復温度での流動を妨げない程度にのみ架橋されたナイロン-12の被覆を有してよい。

次に実施例を示し、本発明を説明する。各実施例は第1~4表にまとめて示してあるが、実施例1、2および16は比較例であつて、本発明の範囲には含まれない。

各実施例において、表に示す成分を表に示す割合(重量部)でZSK押出機により混合し、水浴中に押し出し、ペレットに切断した。乾燥後、ペ

00

レットを、実施例1~23では2100 Kg/cm² (30000 psi)の圧および200°Cの温度の加熱プレスによりスラブ(15.2×15.2×0.635 cm (6.0×6.0×0.25インチ))に熔融成形し、実施例24~36ではシングルスクリュウ押出機により内径0.32 cm (0.125インチ)および壁厚0.056 cm (0.022インチ)のチューブに熔融成形した。次いで、成形物品を高エネルギー電子線により表に示す照射線量で放射線照射した。架橋製品について表に示す性質を測定した。実施例24~26で製造した架橋チューブはグリセリン浴中で内径0.635 cm (0.25インチ)に延伸して熱収縮性チューブに変換した。

実施例1~15および20~26で用いたナイロン-11は、商品名BESNOとしてRilson Corporation から市販されている製品であり、実質的に純粋なポリウンデカノアミドであると考えられる。実施例27および28で用いた可塑性ナイロン-11は、商品名BESNO-P40としてRilson Corporation から市販されている

03

02

製品であり、可塑性ポリウンデカノアミドである。実施例29~36で用いた安定化ナイロン-11は、商品名BESNO-TLとしてRilson Corporation から市販されている製品であり、光および熱安定化されたポリウンデカノアミドである。実施例16~19で用いたナイロン-12は、商品名L-2101としてHuls から市販されている製品であり、実質的に純粋なポリドデカノアミドであると考えられる。実施例37~39で用いた酸化防止剤、Cyanox 1212は、American Cyanamidから市販されており、ジステアリルチオエーゾプロピオネートおよびジラウリルチオエーゾプロピオネートの混合物と考えられる。実施例37で用いた酸化防止剤、Goodrite 3114は、B. F. Goodrich から市販されており、トリス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)インシアヌレートである。実施例38で用いた酸化防止剤、Goodrite 3125は、B. F. Goodrich から市販されており、3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシヒドロキ

04

皮酸の1, 3, 5-トリス(2-ヒドロキシエチル)-S-トリアジン-2, 4, 6-(1H, 3H, 5H-トリオン)トリエステルである。実施例39で用いた酸化防止剤、Irganox1010は、Ciba-Geigyから市販されており、テトラキス[メチレン-3-(3¹, 5¹-ジ-*t*-ブチル-4¹-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタンである。

第1表

| 実施例 | 1(c) | 2(c) | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
|--------------------------------|------|------|-----|-----|------|------|------|-----|
| ナイロン-11 | 99 | 100 | 99 | 99 | 99 | 99 | 99 | 98 |
| トリアルルインシアヌレート | 1 | - | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 2 |
| トリアルルインシアヌレート | - | - | - | - | - | - | - | - |
| 照射線量 (Mrad) | 0 | 10 | 0.5 | 1 | 2 | 4 | 10 | 0.5 |
| 200°CでのM ₁₀₀ (Kg/d) | 溶解 | 溶解 | 5.0 | 9.1 | 10.7 | 10.4 | 11.0 | 5.5 |

第1表(つづき)

| 実施例 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 |
|--------------------------------|-----|-----|------|------|-----|-----|-----|
| ナイロン-11 | 98 | 98 | 98 | 96 | 99 | 98 | 96 |
| トリアルルインシアヌレート | 2 | 2 | 2 | 4 | - | - | - |
| トリアルルインシアヌレート | - | - | - | - | 1 | 2 | 4 |
| 照射線量 (Mrad) | 1 | 2 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 |
| 200°CでのM ₁₀₀ (Kg/d) | 8.2 | 9.6 | 10.9 | 25.3 | 3.2 | 9.8 | 9.8 |

09

第2表

| 実施例 | 16(c) | 17 | 18 | 19 |
|--------------------------------|-------|-----|------|------|
| ナイロン-12 | 100 | 99 | 98 | 96 |
| トリアルルインシアヌレート | 0 | 1 | 2 | 4 |
| 照射線量 (Mrad) | 10 | 10 | 10 | 10 |
| 200°CでのM ₁₀₀ (Kg/d) | 溶解 | 9.1 | 14.9 | 28.4 |

第3表

| 実施例 | 20 | 21 | 22 | 23 |
|--------------------------------|------|------|------|------|
| ナイロン-11 | 80 | 82 | 82 | 82 |
| 三酸化アンチモン | 5 | 5 | 5 | 5 |
| 炭酸マグネシウム | 7 | - | - | - |
| ホウ酸亜鉛 | 5 | - | - | - |
| 臭素含有有機難燃剤 | - | 10 | 10 | 10 |
| トリアルルインシアヌレート | 3 | 3 | 3 | 3 |
| 照射線量 (Mrad) | 10 | 10 | 10 | 10 |
| 200°CでのM ₁₀₀ (Kg/d) | 13.5 | 11.7 | 11.7 | 11.4 |
| 酸素指数 | 23 | 24.5 | 22 | 25 |

第4表

| 実施例 | 24 | 25 | 26 | 27 | 28 | 29 | 30 |
|--------------------------------|------|------|------|-----|------|------|------|
| ナイロン-11 | 97 | 97 | 97 | - | - | - | - |
| 可塑化ナイロン-11 | - | - | - | 98 | 98 | - | - |
| 安定化ナイロン-11 | - | - | - | - | - | 97 | 97 |
| トリアルルインシアヌレート | 3+ | 3+ | 3+ | 2 | 2 | 3+ | 3+ |
| 照射線量 (Mrad) | 6 | 1.8 | 0.64 | 3.5 | 10.8 | 8 | 3.2 |
| 200°CでのE ₃₀ (Kg/d) | 31.9 | 26.0 | 15.8 | 5.5 | 5.3 | 20.8 | 14.4 |
| 200°CでのM ₁₀₀ (Kg/d) | - | 13.2 | 8.5 | 3.4 | 2.4 | 10.2 | 7.6 |

(16)

07

(18)

第5表

| 実 施 例 | | 37 | 38 | 39 |
|-----------------------------|--------------|------|------|------|
| 安定化ナイロン-11 | | 95.5 | 95.5 | 95.5 |
| トリアリルイソシアヌレート | | 3 | 3 | 3 |
| 酸 化 防 止 剤 | Cyanox1212 | 0.5 | 0.5 | 0.5 |
| | Goodrite8114 | 1 | — | — |
| | Goodrite8125 | — | 1 | — |
| | Irganox1010 | — | — | 1 |
| 照射線量 (Mrad) | | 18 | 18 | 18 |
| 200°Cにおける M_{100} (Kg/cd) | | 7.1 | 19.5 | 8.5 |

特許出願人 レイクム・コーポレーション

代 理 人 弁理士 青 山 葆 (ほか3名)

第4表 (つづき)

| 実施例 | 31 | 32 | 33 | 34 | 35 | 36 |
|---------------------------|------|-----|------|-----|------|-----|
| ナイロン-11 | — | — | — | — | — | — |
| 可塑化ナイロン-11 | — | — | — | — | — | — |
| 安定化ナイロン-11 | 97 | 97 | 98 | 98 | 98 | 99 |
| トリアリルイソシアヌレート | 3+ | 3+ | 2 | 2 | 2 | 1 |
| 照射線量 (Mrad) | 2.0 | 1.8 | 2.3 | 1.6 | 3.5 | 6.7 |
| 200°Cでの E_{30} (Kg/cd) | 10.1 | 9.9 | 11.9 | 9.1 | 14.4 | 7.6 |
| 200°Cでの M_{100} (Kg/cd) | 5.3 | 5.3 | — | — | — | 3.2 |

(19)

(20)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.